

24. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

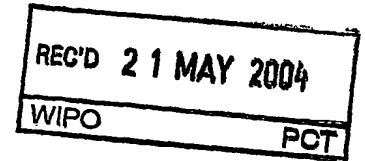
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 8 3 4 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 3 4 0 8]

出 願 人
Applicant(s): 三光株式会社
日華化学株式会社

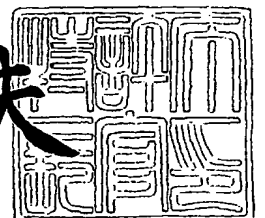


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 N14054

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D06M 13/282

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区南船場3丁目11番18号 三光株式会社内

【氏名】 岸本 大志郎

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京四丁目23番1号 日華化学株式会社内

【氏名】 牧野 徹

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京四丁目23番1号 日華化学株式会社内

【氏名】 奥村 勝也

【発明者】

【住所又は居所】 福井県福井市文京四丁目23番1号 日華化学株式会社内

【氏名】 内田 重二

【特許出願人】

【識別番号】 391052574

【氏名又は名称】 三光株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000226161

【氏名又は名称】 日華化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

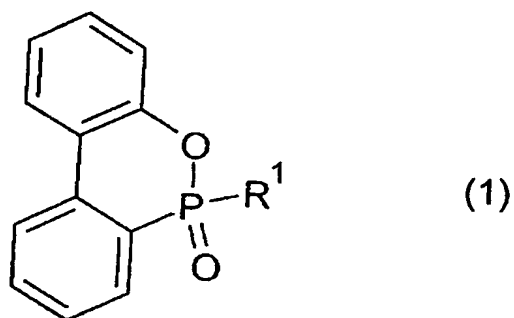
【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性合成樹脂組成物

【特許請求の範囲】

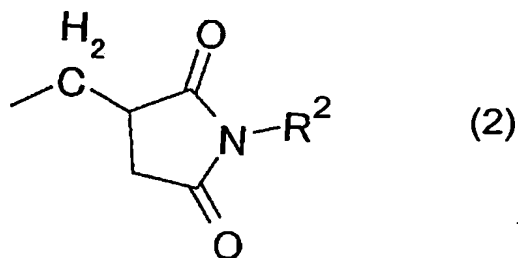
【請求項 1】 下記一般式 (1) で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂 100 質量部に対して 1～40 質量部配合してなることを特徴とする、難燃性合成樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R¹は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式 (2) で表される基を表す。

【化 2】



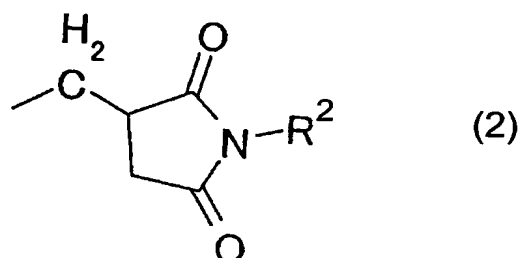
[式中、R²は、炭素数が 1～10 のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。]

【請求項 2】 前記有機リン化合物が、10-メチル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、10-フェニル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、及び、10-ベンジル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-1

0-オキシドからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項1に記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項3】 前記有機リン化合物が、前記一般式(1)中の R^1 が下記一般式(2)で表される基の化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の難燃性合成樹脂組成物。

【化3】



(式中、 R^2 は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

【請求項4】 前記合成樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂(AS樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン樹脂(MBS樹脂)、メチルメタクリレートアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂(MABS樹脂)、アクリロニトリルアクリルゴムースチレン樹脂(AAS樹脂)、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂

及びそれらのアロイ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 4 に記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 6】 前記合成樹脂が熱硬化性樹脂であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 7】 前記熱硬化性樹脂が、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする、請求項 6 に記載の難燃性合成樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性繊維。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性フィルム。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とする難燃性成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性合成樹脂組成物、並びにそれからなる難燃性繊維、難燃性フィルム及び難燃性成型品に関する。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂はその優れた成形加工性、機械的特性、外観等の特徴から成型品、フィルム、繊維やコーティング材として広く使用され、重用されている。一般的に合成樹脂は可燃性であるため、多くの電気・電子製品や自動車用途等に供するためには難燃処理を必要とする。合成樹脂に難燃性を付与するためには、一般的に難燃剤が使用されており、このような難燃剤としては、有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物、アンチモン化合物、無機水酸化物、有機リン化合物等が知られている。

【0003】

現在も多用されている有機ハロゲン化合物、ハロゲン含有有機リン化合物等のハロゲン化合物は、それを用いた合成樹脂の成型加工時、加熱・溶融及び焼却の過程において、ハロゲン化水素の発生やダイオキシン類の生成、金型腐食等の危険性があり、ハロゲンを含まない難燃剤の要求が高まっている。

【0004】

また、アンチモン化合物は一般にハロゲン化合物と併用されるが、アンチモン化合物自体の有害性から使用を控える傾向にある。

【0005】

更に、ハロゲン系難燃剤を使用しない方法として無機水酸化物が有るが、無機水酸化物は、熱分解で生じる水により難燃性が発現されるために難燃効果が低く、そのために多量に添加せねばならない。その結果、多量に添加することにより、樹脂本来の特性が損なわれるという欠点がある。

【0006】

また、ハロゲン系難燃剤を使用しない他の方法として、トリフェニルホスフェイト (TPP)、トリクレジルホスフェイト (TCP) 等の有機リン化合物を用いることが知られているが、これらの有機リン化合物は、揮発性、昇華性、耐水性及び耐熱性の点で不十分である。また、これらの有機リン化合物はリン酸エステル型難燃剤に属するものであり、ポリエステル等の合成樹脂と加熱混練した場合にはエステル交換反応を起こし、合成樹脂の分子量を著しく低下させ、合成樹脂本来の物性を落とす問題がある。更に、リン酸エステル型難燃剤自体も空気中の水分等で徐々に加水分解し、リン酸を生成する可能性があり、合成樹脂中でリン酸を生成した場合には、合成樹脂の分子量を低下させたり、電気、電子等の用途に用いた場合には、短絡を起こす危険性がある。

【0007】

このようなリン酸エステル型難燃剤を使用した場合のエステル交換反応や加水分解の問題を解決するものとして、本件出願人の一方による特開 2001-294759 号公報 (特許文献 1) に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物がある。しかしながら、この難燃性熱可塑性樹脂組成物において実質的に使用されている有機

リン化合物はいずれもフェノール性の水酸基を有するものであり、合成樹脂に対して十分に不活性なものではなく、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物は耐熱湿性が低下するという点で未だ十分なものではなかった。

【0008】

また、本件出願人による特開 2002-275473 号公報（特許文献 2）には、有機リン化合物を含有する難燃加工剤を繊維材料に後加工法で付与することにより洗濯耐久性に優れた難燃加工繊維が得られることが開示されている。しかしながら、同公報においては、有機リン化合物を含有する難燃加工剤を繊維化された材料に後加工で付与することが記載されているのみであり、このような有機リン化合物を合成樹脂に配合することやそのようにした場合の樹脂材料への影響については何ら記載も示唆もされていなかった。また、このように有機リン化合物を繊維材料に後加工で付与する場合、吸尽効率という点で未だ十分なものではなかった。

【0009】

【特許文献 1】

特開 2001-294759 号公報

【特許文献 2】

特開 2002-275473 号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

合成樹脂は一般に成形加工時又は熱硬化時に加熱され目的の成形品になるが、近年、生産性の短縮化、電気・電子機器の高密度化により、合成樹脂に要求される耐熱性がより高くなっている。また、合成樹脂のリサイクル使用の要求も強く、高湿下において高熱で成型したり、熱成形加工を繰り返しても劣化が低い耐熱湿性に優れた合成樹脂が望まれている。さらに、ハロゲン化物を難燃剤として使用した合成樹脂の場合、燃焼時に有毒性のダイオキシン類が生成する可能性が指摘されており、ハロゲン系難燃剤の使用には問題がある。

【0011】

そこで、環境保護の関心の高まりと共に、より安定でかつ安全な難燃性合成樹

脂に対する要求が高まっており、本発明は、他の添加剤に比べて一般的に多量に添加される難燃剤として合成樹脂に対して十分に不活性なものを使用し、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されており、しかも燃焼時にダイオキシン等の有害ガスを発生しない、安定でかつ安全な難燃性合成樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

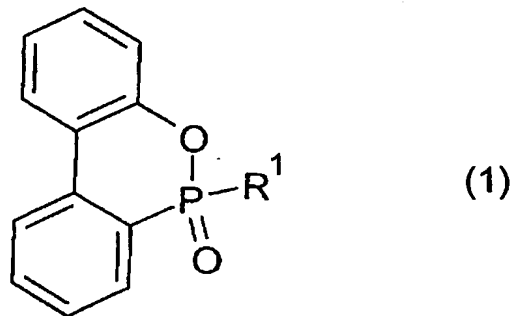
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、安全衛生や環境上の問題が殆ど無く、化学的に不活性で安定な特定の有機リン化合物を難燃剤として使用して合成樹脂中に練り込むことにより、耐熱湿性の低下を招くことなく合成樹脂に十分な難燃性が付与され、しかも加工時に金型腐食等の問題もなく、リサイクル時も合成樹脂の物性が殆ど低下せず、燃焼時にもダイオキシン類等の有害ガスを発生しない、安定でかつ環境負荷の低い難燃性合成樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明の難燃性合成樹脂組成物は、下記一般式(1)：

【0014】

【化4】

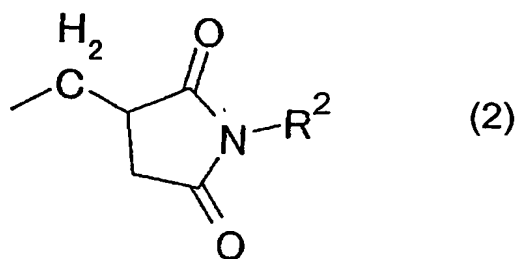


【0015】

(式中、R¹は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式(2)：

【0016】

【化5】



【0017】

[式中、 R^2 は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。]

で表される基を表す。)

で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂100質量部に対して1～40質量部配合してなることを特徴とするものである。

【0018】

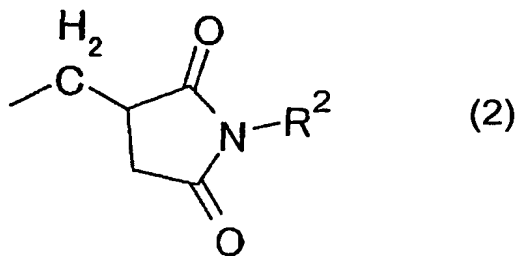
本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記有機リン化合物が、

(i) 10-メチル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、10-フェニル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド、及び、10-ベンジル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシドからなる群から選択される少なくとも一種であること、或いは、

(ii) 前記一般式(1)中の R^1 が下記一般式(2)：

【0019】

【化6】



【0020】

(式中、 R^2 は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。)

で表される基の化合物であること、が好ましい。

【0021】

また、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記合成樹脂が熱可塑性樹脂であってもよく、係る熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂（AS樹脂）、アクリロニトリループタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、メチルメタクリレートーブタジエンスチレン樹脂（MBS樹脂）、メチルメタクリレートーアクリロニトリループタジエンスチレン樹脂（MABS樹脂）、アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン樹脂（AAS樹脂）、ポリメチル（メタ）アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂及びそれらのアロイ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0022】

更に、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、前記合成樹脂が熱硬化性樹脂であってもよく、係る熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビスマレイミドートリアジン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0023】

また、本発明の難燃性繊維、難燃性フィルム並びに難燃性成型品はそれぞれ、

上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

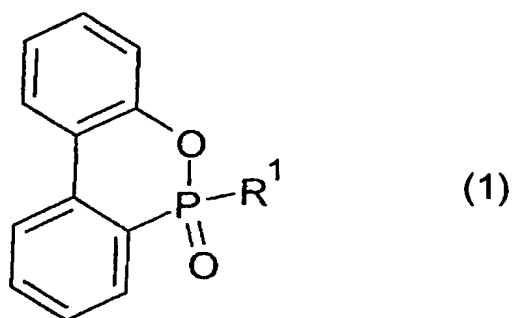
【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明の難燃性合成樹脂組成物は、下記一般式（1）：

【0025】

【化7】

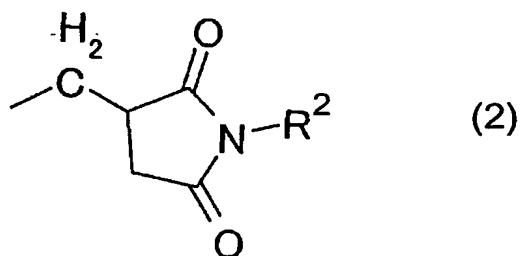


【0026】

で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を含有するものである。そして、上式（1）中、R¹は、アルキル基、置換若しくは未置換のアリール基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又は、下記一般式（2）：

【0027】

【化8】



【0028】

[式中、R²は、炭素数が1～10のアルキル基、又は、置換若しくは未置換のアリール基を表す。]

で表される基を表す。

【0029】

ここで、 R^1 に係るアルキル基としては、炭素数が1～22のアルキル基が好ましく、炭素数が1～12のアルキル基がより好ましい。また、 R^2 に係るアルキル基は、炭素数が1～10のアルキル基であり、炭素数が1～6のアルキル基がより好ましい。

【0030】

また、 R^1 及び R^2 に係るアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

【0031】

更に、 R^1 に係るアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基等が挙げられ、中でもベンジル基が好ましい。

【0032】

なお、上記のアリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、このような置換基としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。このような置換基の数は一つであっても複数であってもよく、複数の場合に複数種の置換基が混在していてもよい。

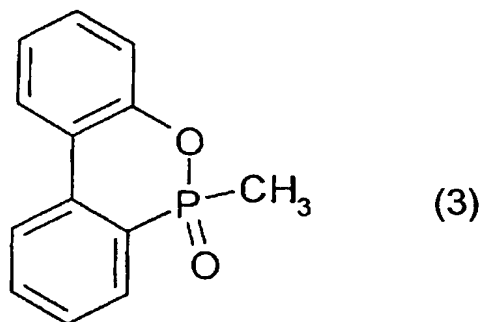
【0033】

本発明に用いる上記一般式(1)で表される有機リン化合物の具体的な好ましい化合物としては、

(i) 10-メチル-9-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド(下記の化学式3)：

【0034】

【化9】

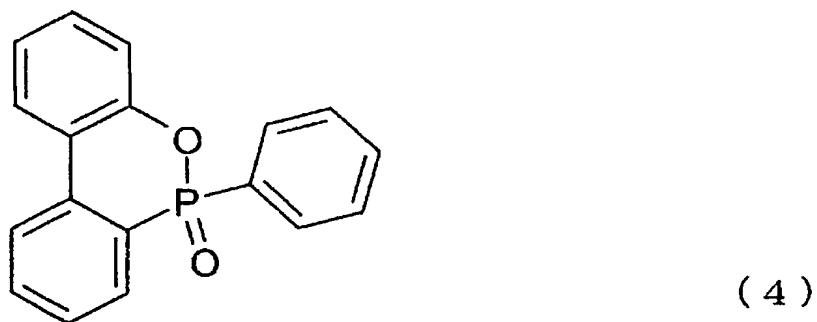


【0035】

(ii) 10-フェニル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド (下記の化学式4) :

【0036】

【化10】

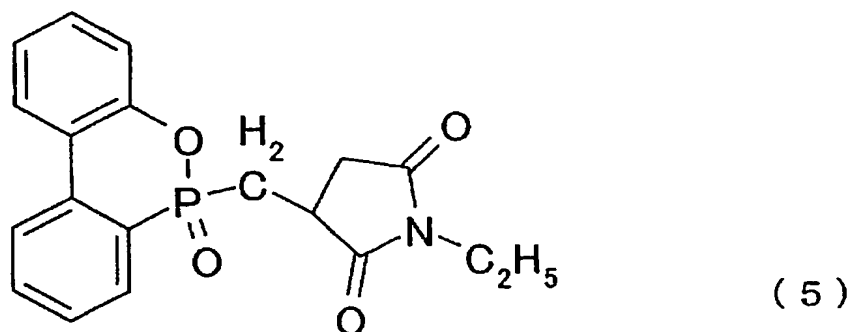


【0037】

(iii) エチル [3- (9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド-10-イル) メチル] -2, 5-ピロリジンジオン (下記の化学式5) :

【0038】

【化 1 1】

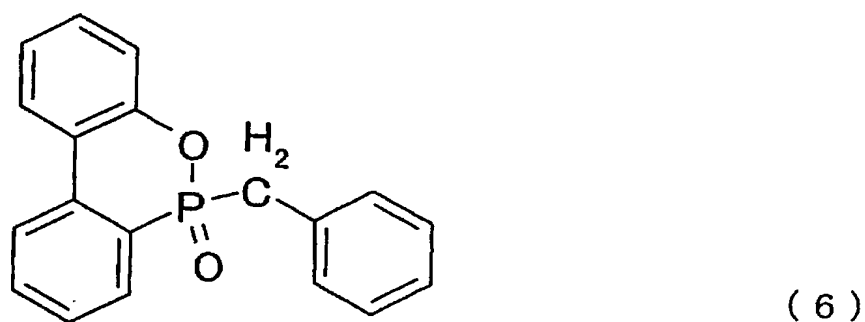


【0039】

(iv) 10-ベンジル-9-ヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナンスレン-10-オキシド（下記の化学式 6）：

【0040】

【化 1 2】



【0041】

等が挙げられる。上述の本発明に係る前記一般式（1）で表される有機リン化合物は、一種を単独で用いてもよく、又は二種以上を併用して用いることもできる。

【0042】

本発明に用いられる合成樹脂としては、合成樹脂であれば特に制限されるものではなく、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂が採用される。本発明に係る好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂（A S樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（A B S樹脂）、メチルメタクリレートブタジエンスチレン

樹脂 (MBS樹脂)、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (MABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン樹脂 (AAS樹脂)、ポリメチル (メタ) アクリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド (脂肪族系及び/又は芳香族系)、液晶ポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂 (ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、ポリフェニレンエーテル樹脂及びそれらのアロイ樹脂等が挙げられる。また、本発明に係る好ましい熱硬化性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂及び変性ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。これらの合成樹脂は、一種を単独で用いてもよく、又は二種以上を併用して用いることもできる。

【0043】

特に合成樹脂として難燃性を要求されるものとして、繊維、自動車や家電製品に使われる樹脂では射出成型又は押し出し成型に供することができるものが適している。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、エポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂が適しており、これらは混合して用いてもよい。

【0044】

本発明に用いる前記一般式 (1) で表される有機リン化合物の配合量は、前記合成樹脂 100 質量部に対して 1~40 質量部であり、2~25 質量部であることがより好ましい。上記有機リン化合物の配合量が 1 質量部未満であると、燃焼性評価試験における有炎燃焼時間が長くなる等、得られる合成樹脂組成物の難燃性が不十分となる。他方、上記有機リン化合物の配合量が 40 質量部を超えると

、得られる合成樹脂組成物の成形性、ブリード性、耐衝撃強度等の物性が低下し、期待された合成樹脂の性能が発揮されなくなる。

【0045】

また、本発明に用いられる前記一般式(1)で表される有機リン化合物を前記の熱可塑性樹脂に対して混合して難燃性合成樹脂組成物を得る方法としては、十分な分散と混合を可能にする方法ならば特に限定はされないが、タンブラー、リボンブレンダー、ヘンシエル型ミキサー等のブレンダーを用いる方法や、ロール、ニーダー等の加熱混練方法を採用することができ、中でも押出機(一軸スクリュウ、二軸スクリュウ及び多軸スクリュウ)を用いる方法が特に好ましい。また、これらの方法の二種類以上を併せて使用してもよい。

【0046】

また、本発明に用いられる前記一般式(1)で表される有機リン化合物を前記の熱硬化性樹脂に対して混合して難燃性合成樹脂組成物を得る方法としては、熱硬化性樹脂と硬化剤と前記一般式(1)で表される有機リン化合物(必要に応じて更に、硬化促進剤、充填材等の配合材)とを、必要に応じて溶剤に溶解させてワニスとする方法、或いは、押出機、ニーダー、ロール等の加熱混練方法を用いて均一なるまで充分に混合する方法等が採用される。

【0047】

本発明の難燃性樹脂組成物には、前記一般式(1)で表される有機リン化合物以外の難燃剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。このような付加的な難燃剤としては、例えば、トリメチルホスフェートやトリフェニルホスフェート、レゾルシノーリーブスー(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールA-ビスー(ジフェニルホスフェート)及びビスフェノールA-ビスー(クレシルホスフェート)等のリン酸エステル系難燃剤、テトラフルオロエタン重合体やトリフロロエタン等のフッ素化炭化水素系難燃剤、及び水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物系から選ばれる少なくとも1種の難燃剤が挙げられる。これらの付加的な難燃剤を含む場合、その合計含有量は、合成樹脂100質量部に対して0.5~20質量部が好ましい。

【0048】

さらに、本発明の難燃性合成樹脂組成物においては、本発明の特徴を損なわない範囲で、必要に応じて通常各種樹脂への添加剤として用いられる、充填材、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、可塑剤、滑剤、分散剤、結晶核剤、結晶化促進剤、整泡剤、帯電防止剤、発泡剤等を含有していてもよい。このような添加剤を含む場合、その合計含有量は、合成樹脂 100 質量部に対して 20 質量部以下であることが好ましい。

【0049】

本発明の難燃性繊維は、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、繊維化する方法等は特に制限されないが、例えば溶融紡糸法を採用することができる。

【0050】

また、本発明の難燃性フィルムは、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、フィルム化する方法等は特に制限されないが、例えば二軸延伸フィルム成形法を採用することができる。

【0051】

更に、本発明の難燃性成型品は、上記本発明の難燃性合成樹脂組成物からなるものであり、成形する方法等は特に制限されないが、例えば二軸スクリーン押出機で混練し、射出成形機で形成する方法を採用することができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0053】

実施例 1

ポリカーボネート系樹脂パンライト L-1225WP（帝人化成（株）製）100 質量部に前記化学式（3）の有機リン化合物を 5 質量部添加し、2 軸混練押出機（ペルストルフ ZE40A）を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機（日本製鋼所 N40BII）により試験片を作製し、UL-94 試験法に準じ、厚み 1/8 インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表 1 に示す。

【0054】

実施例 2

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(3)の有機リン化合物10質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】

実施例 3

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(4)の有機リン化合物を5質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】

実施例 4

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(4)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】

実施例 5

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(5)の有機リン化合物を5質量部を5質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0058】

実施例 6

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(5)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0059】

実施例 7

前記化学式(3)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加したこと以外は実施例1と同様にして試験片を作製

し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0060】

実施例 8

前記化学式 (3) の有機リン化合物 5 質量部に替えて、前記化学式 (6) の有機リン化合物を 10 質量部添加したこと以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

実施例 9

ABS 樹脂サイコラック GS (宇部サイコン社製) 100 質量部に前記化学式 (3) の有機リン化合物を 10 質量部添加し、2 軸混練押出機 (ペルストルフ ZE40A) を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機 (日本製鋼所 N40BII) により試験片を作製し、UL-94 試験法に準じ、厚み 1/8 インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表 1 に示す。

【0062】

実施例 10

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (3) の有機リン化合物を 20 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0063】

実施例 11

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (4) の有機リン化合物を 10 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0064】

実施例 12

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (4) の有機リン化合物を 20 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0065】

実施例 13

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (5) の有機リン化合物を 10 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0066】

実施例 14

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (5) の有機リン化合物を 20 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0067】

実施例 15

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (6) の有機リン化合物を 10 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0068】

実施例 16

前記化学式 (3) の有機リン化合物 10 質量部に替えて、前記化学式 (6) の有機リン化合物を 20 質量部添加したこと以外は実施例 9 と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0069】

実施例 17

ポリアミド樹脂コバトロン LNB-628 (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製) 100 質量部に前記化学式 (5) の有機リン化合物を 5 質量部添加し、2 軸混練押出機 (ペルストルフ ZE40A) を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機 (日本製鋼所 N40BII) により試験片を作製し、UL-94 試験法に準じ、厚み 1/8 インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表 1 に示す。

【0070】

実施例 18

前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(5)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】

実施例19

前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0072】

実施例20

前記化学式(5)の有機リン化合物5質量部に替えて、前記化学式(6)の有機リン化合物を10質量部添加したこと以外は実施例17と同様にして試験片を作製し、同様の難燃性評価を行った。結果を表1に示す。

【0073】

実施例21

ポリエチレンテレフタレート樹脂TR1400BH(帝人化成(株)製)100質量部に前記化学式(6)の有機リン化合物を5質量部添加し、2軸混練押出機(ペルストルフZE40A)を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機(日本製鋼所N40BII)により試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

【0074】

実施例22

ポリブチレンテレフタレート樹脂ジュラネックス2000(ポリプラスチック(株)製)100質量部に前記化学式(6)の有機リン化合物を10質量部添加し、2軸混練押出機(ペルストルフZE40A)を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機(日本製鋼所N40BII)により試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

【0075】

実施例 23

エポキシ樹脂エピコート 828（エポキシ当量：190、ジャパンエポキシレジン社製）100質量部、前記化学式（3）の有機リン化合物20質量部、硬化剤としてジシアンジアミド（日本カーバイト（株）製）3.2質量部、硬化促進剤として2エチル4メチルイミダゾール（2E4MZ、四国化成（株）製）0.01質量部を溶剤であるメチルエチルケトン30質量部に均一に溶解した。得られた樹脂ワニスを150℃の熱風循環炉で4分間乾燥せしめた後、170℃×70分間の条件下で加熱処理して試験片を作製し、UL-94試験法に準じ、厚み1/8インチ試験片で難燃性評価をした。結果を表1に示す。

【0076】

【表 1】

実施例	合成樹脂組成物の混合割合（質量部）						UL-94
	樹脂		有機リン化合物				
			3	4	5	6	
1	PC	100	5				V1
2	PC	100	10				V0
3	PC	100		5			V1
4	PC	100		10			V0
5	PC	100			5		V1
6	PC	100			10		V0
7	PC	100				5	V1
8	PC	100				10	V0
9	ABS	100	10				V1
10	ABS	100	20				V0
11	ABS	100		10			V1
12	ABS	100		20			V0
13	ABS	100			10		V2
14	ABS	100			20		V1
15	ABS	100				10	V1
16	ABS	100				20	V0
17	PA	100			5		V1
18	PA	100			10		V0
19	PA	100				5	V1
20	PA	100				10	V0
21	PET	100				5	V1
22	PBT	100				10	V0
23	Epoxy	100	20				V0

【0077】

表1中、有機リン化合物3、4、5、6はそれぞれ、前記化学式(3)、(4)、(5)、(6)で示される化合物を示す。また、同表中、V0～V2はUL-94試験法に規定される難燃性の基準であり、各実施例に係る本発明の樹脂組成物はいずれも難燃性に優れていることが確認された。

【0078】

実施例 2 4

実施例17で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いて、常法により、紡糸・延伸して50デニール24フィラメントの糸を作製し、得られた糸を用いてメリヤス編みサンプル(目付:120g/m²)を作製した。得られたサンプルについて、JIS L 1091に規定されるD法に準じて防炎性能試験を行った。結果を表2に示す。

【0079】

実施例 2 5

実施例19で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いた以外は実施例24と同様にしてサンプルを作製し、同様の防炎性能試験を行った。結果を表2に示す。

【0080】

実施例 2 6

実施例21で得られた難燃性合成樹脂組成物を用いた以外は実施例24と同様にしてサンプルを作製し、同様の防炎性能試験を行った。結果を表2に示す。

【0081】

【表 2】

実施例	合成樹脂組成物の混合割合 (質量部)		防災性能試験			
	樹脂		有機リン化合物		残炎時間 (秒)	接炎回数 (回)
			5	6		
24	PA	100	5		0, 0, 0	5, 5, 5
25	PA	100		5	0, 0, 0	5, 5, 5
26	PET	100		5	0, 0, 0	5, 5, 5

【0082】

表 2 中、残炎時間及び接炎時間はそれぞれ J I S L 1091 (D法) に規定される難燃性の基準であり、各 3 回ずつ測定した。得られた結果から、各実施例に係る本発明の樹脂組成物はいずれも難燃性に優れていることが確認された。

【0083】

実施例 27

ポリブチレンテレフタレート樹脂ジュラネックス 2000 (ポリプラスチックス (株) 製) 100 質量部に前記化学式 (6) の有機リン化合物を 5 質量部添加し、2 軸混練押出機 (ペルストルフ Z E 40 A) を用いてペレット化した。このペレットを用いて射出成形機 (日本製鋼所 N 40 B I I) により試験片を作製した。得られた試験片について、121℃2 気圧水蒸気の条件下に 10 時間静置する耐熱湿試験の前後における引張り強さ及び引張り破壊ひずみを I S O 527-1, 2 試験法に準じて測定し、耐熱湿性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0084】

比較例 1

前記化学式 (6) の有機リン化合物 5 質量部に替えて、リン酸エステル型難燃剤である P X-200 (大八化学工業 (株) 製) 5 質量部添加したこと以外は実施例 27 と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表 3 に示す。

【0085】

比較例 2

前記化学式(6)の有機リン化合物5質量部に替えて、有機リン型難燃剤であるSANKO-220(三光株式会社製)5質量部添加したこと以外は実施例27と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表3に示す。

【0086】

比較例 3

有機リン化合物を添加しなかったこと以外は実施例27と同様にして試験片を作製し、同様の耐熱湿性試験を行った。結果を表3に示す。

【0087】

【表 3】

		実施例27	比較例1	比較例2	比較例3
耐熱湿試験前	引張り強さ(MPa)	59	54	58	60
	引張り破壊ひずみ(%)	20	22	20	20
耐熱湿試験後	引張り強さ(MPa)	54	41	50	55
	引張り破壊ひずみ(%)	17	1	15	17
耐熱湿試験後	引張り強さ保持率(%)	92	76	86	92
	引張り破壊ひずみ保持率(%)	85	5	75	85

【0088】

表3に示した結果から、実施例に係る本発明の樹脂組成物は、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されていることが確認された。

【0089】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されており、しかも燃焼時にダイオキシン等の有害ガスを発生しない、安定でかつ安全な難燃性合成樹脂組成物、並びにそれを用いた難燃性

繊維、難燃性フィルム及び難燃性成型品を提供することが可能となる。

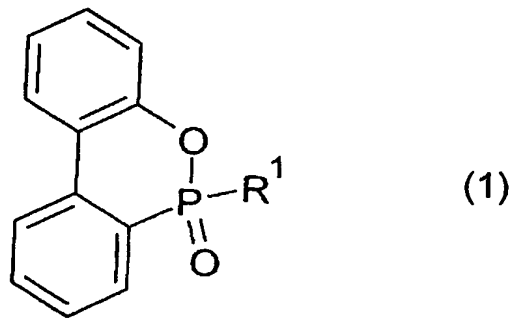
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた難燃性を有すると共に耐熱湿性の低下が十分に防止されており、しかも燃焼時にダイオキシン等の有害ガスを発生しない、安定でかつ安全な難燃性合成樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)：

【化1】



(式中、R¹は、アルキル基、アラルキル基等を表す。)

で表される有機リン化合物のうちの少なくとも一種を、合成樹脂100質量部に対して1～40質量部配合してなることを特徴とする、難燃性合成樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 4 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 5 2 5 7 4]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 8 月 5 日
[変更理由]	新規登録
住 所	福岡県久留米市通町 8 番地の 1 6
氏 名	三光株式会社

特願 2003-083408

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[000226161]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月 8日

新規登録

福井県福井市文京4丁目23番1号
日華化学株式会社